

Resin compsn. for cationic electrodeposition paint - is prepd. by polymerising monomers in presence of azo gp.-contg. polysiloxan , mixing resultant block copolymer with block isocyanate cpd. and neutralising the acid

Pat nt Assignee: NIPPON OILS & FATS CO LTD; SHOWA HIGH POLYMER CO LTD

#### Patent Family

| Pat nt Number | Kind | Date     | Application Number | Kind | Date     | Week   | Type |
|---------------|------|----------|--------------------|------|----------|--------|------|
| JP 7179795    | A    | 19950718 | JP 93347536        | A    | 19931224 | 199631 | B    |

Priority Applications (Number Kind Date): JP 93347536 A ( 19931224)

#### Patent Details

| Patent     | Kind | Language | Page | Main IPC    | Filing Notes |
|------------|------|----------|------|-------------|--------------|
| JP 7179795 | A    |          | 10   | C09D-005/44 |              |

#### Abstract:

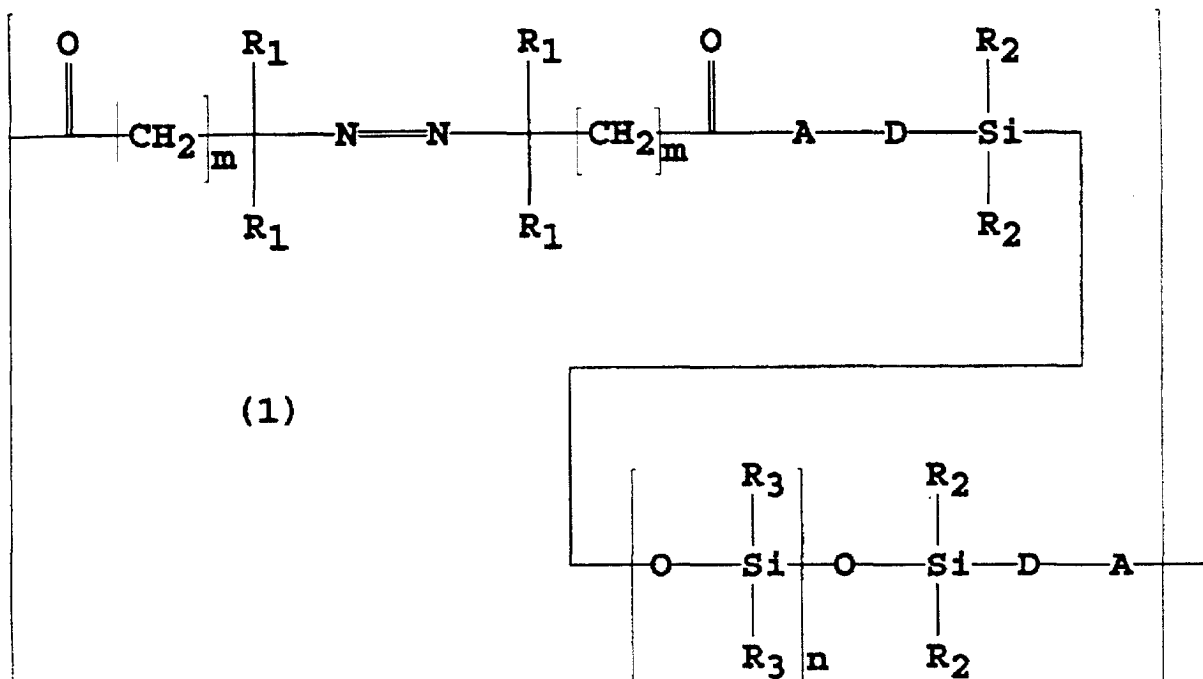
JP 7179795 A

Radical polymerisation is applied to a 98-40 wt.% mixed monomer of an amino gp.-contg. polymerisable unsatd. monomer, a hydroxyl gp.-contg. unsatd. monomer, and a polymerisable unsatd. monomer copolymerising with the monomers above in a solvent in the presence of a 2-60 wt.% azo gp.-contg. polysiloxane cpd. having a repeat unit of formula (1), at least one azo bond in one molecule, and a number average molecular wt. of 1,500-100,000. R1 = 6C or less-lower alkyl gp., or a nitrile gp.; R2 = 6C or less lower alkyl gp.; R3 = halogen-(un)substd. alkyl gp., or phenyl gp.; m = 0 or 1-6; n = 0 or 1-200; A = -O-, or -NH-; D = -(CH2)s-, (s = 0 or 1-6), or -(CH2)3-O-(CH2)2. The resulting block copolymer resin is mixed with a block isocyanate cpd. The resin is neutralised with acid. A watering property is applied to the resin.

USE - The resin compsn. is used for a cationic electrodeposition paint for household electrical appliances or exteriors.

ADVANTAGE - Unlike a resin compsn. using a radical generating agent as a polymerisation initiator, the resin compsn. has a high water contact angle (has water repellency), superior weatherability and contamination resistance. Its coated face is freely adjusted, from delustering to lustering. The resulting paint is useful for household electrical appliances or exteriors exposed to the outdoors and the elements.

Dwg.0/0



Derwent World Patents Index

© 2003 Derwent Information Ltd. All rights reserved.

Dialog® File Number 351 Accession Number 10806610

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-179795

(43) 公開日 平成7年(1995)7月18日

| (51) Int.Cl. <sup>6</sup> | 識別記号 | 庁内整理番号 | F I | 技術表示箇所 |
|---------------------------|------|--------|-----|--------|
| C 0 9 D 5/44              | PRG  |        |     |        |
| C 0 8 G 77/452            | NUM  |        |     |        |
| C 0 9 D 175/04            | PHP  |        |     |        |
| // C 0 8 G 18/63          | NEP  |        |     |        |

審査請求 未請求 請求項の数 2 F D (全 10 頁)

|           |                  |          |  |
|-----------|------------------|----------|--|
| (21) 出願番号 | 特願平5-347536      | (71) 出願人 | 000004341<br>日本油脂株式会社<br>東京都渋谷区恵比寿四丁目20番3号   |
| (22) 出願日  | 平成5年(1993)12月24日 | (71) 出願人 | 000187068<br>昭和高分子株式会社<br>東京都千代田区神田錦町3丁目20番地 |
|           |                  | (72) 発明者 | 出島 宏一<br>兵庫県西宮市門戸岡田町6-11                     |
|           |                  | (72) 発明者 | 野口 武<br>京都府綴喜郡田辺町花住坂3-16-1                   |
|           |                  | (72) 発明者 | 三瀬 剛志<br>兵庫県相生市汐見台3-3                        |
|           |                  | (74) 代理人 | 弁理士 菊地 精一                                    |

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 カチオン電着塗料用樹脂組成物

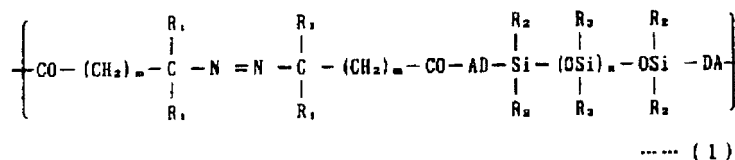
(57) 【要約】

【目的】 安価であり、一回の塗装により充分な塗膜が形成でき、かつその塗膜は美麗であって、艶消しから光沢まで自由に調整できる新規な耐候性、耐汚染性を向上\*

\* させたカチオン電着塗料用樹脂組成物。

【構成】 一般式(1)

【化1】

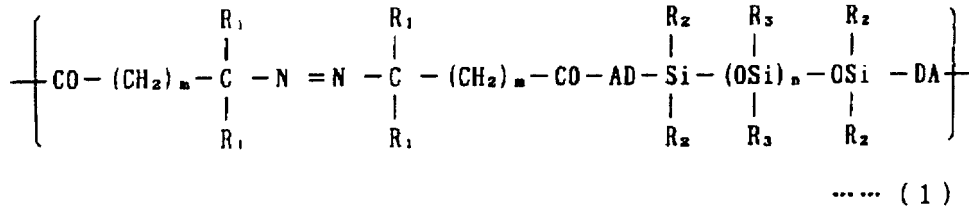


で表される繰り返し単位を有する分子量が1500~100000のポリシロキサン化合物の存在下、アミノ基含有重合性不飽和単量体、水酸基含有不飽和酸単量体及び重合性不飽和単量体の混合単量体98~40重量%を溶媒中でラジカ

ル重合させ、この共重合体樹脂にブロックイソシアネート化合物を混合し、次いで該樹脂を酸で中和した後、水性化することにより得られるカチオン電着塗料用樹脂組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 一般式(1)



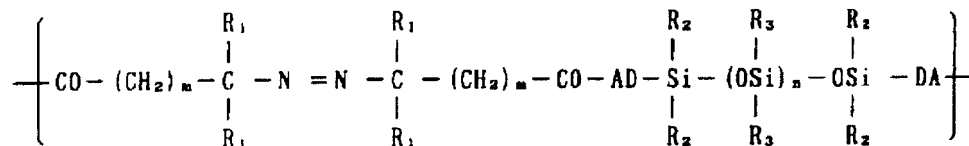
〔式中、R<sub>1</sub>は同一または異なる炭素数6以下の低級アルキル基またはニトリル基を示し、R<sub>2</sub>は同一または異なる炭素数6以下の低級アルキル基を示し、R<sub>3</sub>は同一または異なるハロゲン原子置換もしくは非置換のアルキル基またはフェニル基を示す。mは同一または異なる0または1～6の数を示し、nは0または1～200の数を示し、Aは-O-または-NH-を示し、Dは(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>、(但しsは同一または異なる0または1～6の数)または-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-を示す。〕で表される繰り返し単位を有し、1分子中に少なくとも1個のアゾ結合を有する数平均分子量が1,500～100,000のアゾ基含有ポリシロキサン化合物の2～60重量%の存在下、アミノ基含有重合性不飽和単量体、水酸基含有不飽和酸単量体、及びこれと共重合可能な重合性不飽和単量体の混合単量体98～40重量%を溶媒中でラジカル重合させ、得られたブロック共重合体樹脂にブロックイソシアネート化合物を混合し、次いで該樹脂を酸で中和した後、水性化することを特徴とするカチオン電着塗料用樹脂組成物。

【請求項2】 アミノ基含有重合性不飽和単量体を樹脂固形分1Kgあたり0.4～1.0モル、水酸基含有不飽和酸単量体を樹脂固形分1Kgあたり0.5～3.0モル用いる請求項1記載のカチオン電着塗料用樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、耐候性、耐汚染性、付※



〔式中、R<sub>1</sub>は同一または異なる炭素数6以下の低級アルキル基またはニトリル基を示し、R<sub>2</sub>は同一または異なる炭素数6以下の低級アルキル基を示し、R<sub>3</sub>は同一または異なるハロゲン原子置換もしくは非置換のアルキル基またはフェニル基を示す。mは同一または異なる0または1～6の数を示し、nは0または1～200の数を示し、Aは-O-または-NH-を示し、Dは(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>、(但しsは同一または異なる0または1～6の数)または-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-を示す。〕で表される繰り返し単位を有し、1分子中に少なくとも1個のアゾ結合を有する数平均分子量が1,500～100,000のアゾ基含有ポリシロキサン化合物の2～60重量%の存在下、アミノ基含有重合性不飽和単量体(以下アミノ基含有モノマーという。)、水酸基含有不飽和酸単量体(以下、水酸基含有モノマーという。)、及びこれと共重合可能な重合性不飽和単量体(以下共重合性モノマーという。)の混合単量体98～40重量%を溶媒中でラジカル重合させ、得られたプロ

\*【化1】

\*

※着性、耐水性に優れ、塗膜光沢を容易に調整できるカチオン電着塗料用樹脂組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】従来よりカチオン電着塗料用樹脂はアニオン電着塗料用樹脂に比べ、高耐食性を有することにより自動車、家庭用電化製品、その他の機器類などに広く利用されてきた。この中でも家庭用電化製品等は自動車とは異なり、コストダウンのため1回塗装仕上げが要求される。これらの塗料への要望として任意の塗面光沢が望まれ、このための塗料としてアクリルカチオン電着塗料用樹脂が開発されているが、耐候性や耐汚染性の面ではまだ充分でない。特に屋外や風雨にさらされる場所に設置せざるを得ない家庭用電化製品などの塗料としては、耐候性、耐汚染性などの性質が必要とされる。耐候性、耐汚染性は塗膜の表面物性に大きく依存するものであり、当然これらの性能に優れているフッ素樹脂なども検討されているが、価格の面であまり実用的ではない。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明は安価であり、一回の塗装により充分な塗膜が形成でき、かつその塗膜は美麗であって、艶消しから光沢まで自由に調整できる新規な耐候性、耐汚染性を向上させたカチオン電着塗料用樹脂組成物を提供することを目的とする。

【0004】

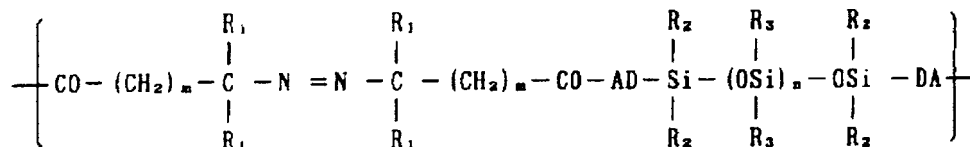
【課題を解決するための手段】本発明は、一般式(1)

【化2】

3

ック共重合体樹脂にブロックイソシアネート化合物を混合し、次いで該樹脂を酸で中和した後、水性化することにより得られるカチオン電着塗料用樹脂組成物を開発することにより上記の目的を達成した。

【0005】以下に本発明を更に詳細に説明する。本発明は、アミノ基含有モノマー、水酸基含有モノマー、及びこれと共重合性モノマーの混合単量体から導かれる共重合体単位(Z)と、アゾ基含有ポリシロキサン化合物\*



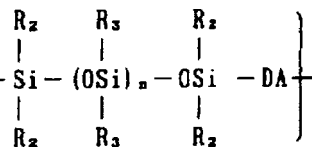
〔式中R<sub>1</sub>は同一または異なる炭素数6以下の低級アルキル基またはニトリル基を示し、R<sub>2</sub>は同一または異なる炭素数6以下の低級アルキル基を示し、R<sub>3</sub>は同一または異なるハロゲン原子置換もしくは非置換のアルキル基またはフェニル基を示す。mは同一または異なる0または1~6の整数を示し、nは0または1~200の整数を示し、Aは-O-または-NH-を示し、Dは(C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>)<sub>s</sub> (但し、sは同一または異なる0または1~6の整数) または-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-を示す〕で表される繰り返し単位を有し、1分子中に少なくとも1個のアゾ結合を有する数平均分子量が1,500~100,000のものである。

【0007】なお、上記一般式(1)において、R<sub>1</sub>またはR<sub>2</sub>における低級アルキル基としては、例えばメチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、t-ブチル、ペンチル、ヘキシル基などの炭素数1~6の直鎖または分岐状のアルキル基を挙げることができる。ま

\*から導かれるポリシロキサン単位(X)との各単位が、主にZ-X、Z-X-Z及び/または-(Z-X)<sub>n</sub>に結合してなるブロック共重合体を主成分とするカチオン電着塗料用樹脂に関する。

【0006】本発明のカチオン電着塗料用樹脂組成物の製造に用いるアゾ基含有ポリシロキサン化合物は、一般式(1)

〔化3〕

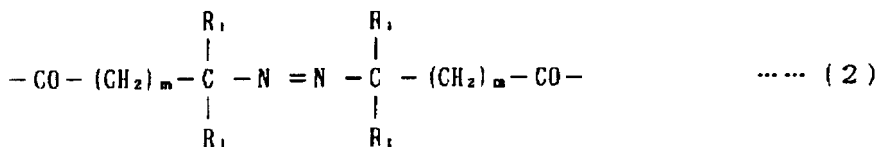


※た、R<sub>3</sub>におけるアルキル基としては、上記低級アルキル基に加えてヘプチル、オクチル、ノニル、デシル、ウンデシル及びドデシル基などの炭素数7~12の直鎖または分岐状のアルキル基を挙げることができる。

【0008】更に、ハロゲン原子置換のアルキル基としては、上記アルキル基がハロゲン化されたもの、例えばクロロメチル、プロモメチル、トリフルオロメチル、2-クロロエチル、3-クロロプロピル、3-プロモプロピル、3,3,3-トリフルオロプロピル、1,1,2,2-テトラヒドロパーフルオロオクチル基が挙げられる。またハロゲン原子としては、例えばフッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子を挙げることができる。

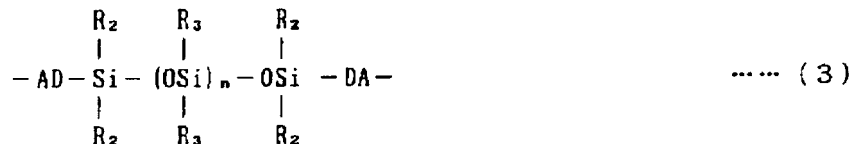
【0009】一般式(1)で表される繰り返し単位を有するアゾ基含有ポリシロキサン化合物としては、一般式(2)

〔化4〕



〔式中、R<sub>1</sub>およびmは前記に同じ。〕で表される構成成分と一般式(3)

★〔化5〕



〔式中、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>、A、Dおよびnは前記に同じ。〕で表される構成成分とが交互に結合していることはもちろんのこと、一般式(2)で表される構成成分の一部が一般式(4)

-CO-Y-CO- …… (4)

〔式中、Yはアルキレン基、アルケニレン基、フェニレン基などの二価の炭化水素残基を示す。〕で表される構

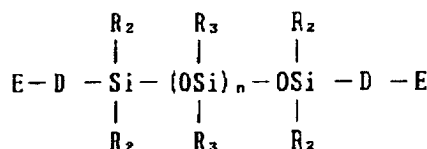
成成分で置き換えられたものをも包含する。一般式(4)で表される構成成分で置き換え得る量は、アゾ基含有ポリシロキサン化合物のラジカル重合活性が消失しない量を限度とする。

【0010】一般式(4)に対応する化合物である二塩基酸の例としては、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、コルク酸、アゼライン酸、セ

5

バシン酸、フマル酸、イタコン酸、テレフタル酸、イソフタル酸、フタル酸などを挙げることができる。

【0011】前記一般式(1)で表されるアゾ基含有ポ\*



..... (5)

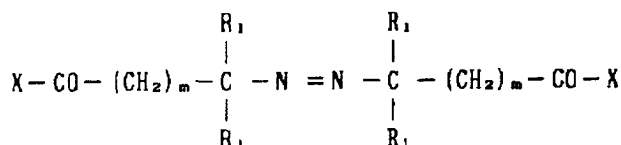
〔式中、Dは(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>または(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>、EはNH<sub>2</sub>またはOHを示し、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>、m及びnは前記に同じ。〕で表されるポリシロキサ※

\*リシロキサン化合物は、例えば一般式(5)

【化6】

※ン(ジシロキサンも含む)セグメントを含有するジアミンまたはジヒドロキシ化合物と、一般式(6)

【化7】



..... (6)

〔式中、R<sub>1</sub>、mは前記に同じ。Xはハロゲン原子を示す。〕で表されるアゾ基を含有する二塩基酸ジハライドとを反応させることにより高収率で製造することができる。また、アゾ基含有ポリシロキサン化合物の内、前記一般式(6)で表される構成成分を有するものを製造する場合は、上記一般式(6)のアゾ基を含有する二塩基酸ジハライドを対応する二塩基酸ジハライドに代えた混合物を用いれば良い。

【0012】アゾ基含有ポリシロキサン化合物の製造は、塩基触媒の存在下で行うのが好ましい。塩基触媒としては、例えばトリエチルアミン、トリブチルアミン、N,N-ジメチルアニリン、ピペリジン、ピリジン、1,5-ジアザビシクロ[4,3,0]ノネン-5,1,8-ジアザビシクロ[5,4,0]ウンデセン-7、トリ-n-ブチルアミン、ナトリウムハイドライド、n-ブチルリチウムなどを挙げることができ、これから適宜選択できる。

【0013】また、アゾ基含有ポリシロキサン化合物の合成は、通常溶媒中で行われる。例えば、テトラヒドロフラン、ジエチルエーテル、ジメトキシエタン、ジオキサンなどのエーテル類、四塩化炭素、クロロホルム、塩化メチレン、トリクレンなどのハロゲン化炭化水素類、n-ヘキサン、ベンゼン、キシレンなどの炭化水素類、アセトニトリル、N,N-ジメチルホルムアミド等を挙

げることができ、一種または二種以上を用いる。【0014】一般式(5)で表されるジアミンまたはジヒドロキシ化合物と一般式(6)で表されるアゾ基を含有する二塩基酸ジハライドとの使用割合は、特に限定されず適宜決定されるが、高分子量のものにするには、両者をほぼ等モル程度の割合にするのが好ましい。塩基触媒を用いる場合、その使用量は原料化合物(6)に対して0.5~1.5倍モル程度用いるのが好ましい。

【0015】反応温度は特に限定されないが、アゾ基の分解を防止し、かつ生成物を高分子量にするには、-1

0~80℃が好ましい。反応時間は、特に限定されないが0.5~24時間が好ましい。反応温度は段階的に低温から室温まで上昇させる方法をとっても良い。

【0016】目的物の分取は、用いた原料、塩基触媒、溶媒等の種類に応じて適宜行われる。例えば、粘稠な反応溶液を溶媒で希釈した後、副生した四級アンモニウム塩を水洗いし取り除いた後、乾燥、溶媒除去することにより行われる。

【0017】かくして得られるアゾ基含有ポリシロキサン化合物は、前記のとおり構成成分(2)及び(3)、または構成成分(2)、(3)及び(4)からなるオリゴマーまたはポリマーである。その性状は分子量やポリシロキサンセグメントの含有量により種々変動するが、通常無色または単黄色で粉末状、粘稠油状またはゴム様の物質である。また、溶媒に対する溶解性も上記と同様に分子量やポリシロキサンセグメントの含有量により変動するが、テトラヒドロフラン、ジエチルエーテル、ジメトキシエタン、ジオキサンなどのごときエーテル類；四塩化炭素、クロロホルム、塩化メチレン、トリクレンなどのごときハロゲン化炭化水素類；トルエン、ベンゼン、キシレンなどのごとき芳香族炭化水素類；アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノンなどのごときケトン類；酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸-n-ブチル、酢酸アミルなどのごとき酢酸エステル類などに溶解する。

【0018】一般式(1)で表されるアゾ基含有ポリシロキサン化合物の数平均分子量は、1,500~100,000、好ましくは2,000~60,000である。数平均分子量が1,500未満であると、実質的にアゾ基を保有しない分子がかなり存在することになるため、重合性単量体とのブロック共重合の効率が低下し、本来の機能を示さなくなる。逆に100,000を越えるとブロック共重合に使用する親水性溶媒に対する溶解性が低下し、また溶液粘度が高くなるため、低濃度でブ

ロック共重合が行わなければならない、この場合にはブロック共重合に使用した重合性単量体の重合率が低下するため、長時間の反応を余儀なくされる。

【0019】一般式(1)で表されるアゾ基含有ポリシロキサン化合物の使用量は2~60重量%であり、好ましくは5~30重量%である。その使用量が2重量%未満では、ブロック共重合が極めて困難であり、60重量%を越えるとブロック共重合体樹脂の分子量が低下するばかりでなく、経済的にも好ましくない。

【0020】本発明に用いられるアミノ基含有モノマーは、生成したブロック共重合体樹脂の水酸化またはカチオン電着塗装工程上必要であることは言うまでもない。使用できるアミノ基含有モノマーの具体例としては、ジメチルアミノエチルアクリレート、ジエチルアミノエチルアクリレート、ジメチルアミノプロピルアクリレート、ジメチルアミノエチルメタクリレート、ジエチルアミノエチルメタクリレート、ジメチルアミノプロピルメタクリレート、ジメチルエチルアミノプロピルエチルメタクリルアミドなどを挙げることができる。

【0021】アミノ基含有モノマーの使用量は、目的とする塗料の性質、性能、アゾ基含有ポリシロキサン化合物の種類、量あるいは共重合の相手となる水酸基含有モノマー及びこれと共重合性モノマーの性質または反応条件などにより異なるが、通常樹脂固形分1Kg当たり約0.4~1.0モルである。アミノ基含有モノマーが0.4モル/Kg未満の使用量では樹脂の水中への乳化性が低下するため安定な塗料組成物が得られない。一方、1.0モルを越えて使用すると仕上がり塗膜の黄変の傾向が強くなるので好ましくない。

【0022】水酸基含有モノマーの例としては、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート、2-ヒドロキシプロピルメタクリレート、3-ヒドロキシプロピルアクリレート、3-ヒドロキシプロピルメタクリレート、4-ヒドロキシブチルメタクリレート、ジエチレングリコールモノアクリレート、ジエチレングリコールモノメタクリレートなどを挙げることができる。

【0023】水酸基含有モノマーの使用量はアミノ基含有モノマーと同様に各種の要因により変わるが通常樹脂固形分1Kg当たり0.5~3.0モルである。この使用量が0.5モル未満では塗膜性能が劣り、3.0モルを越える場合には塗膜の耐水性を低下させるので好ましくない。

【0024】本発明に用いられる共重合性モノマーとしては特に限定されないが、メチルアクリレート、エチルアクリレート、イソプロピルアクリレート、ブチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、カプロラクトン変性アクリレート、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、イソプロピルメタクリレート、ブチルメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレー

ト、トリブチルメタアクリレート、カプロラクトン変性メタクリレート、スチレン、ビニルトルエン、酢酸ビニル、シクロヘキシルメタアクリレートなどが使用できる。

【0025】アミノ基含有モノマー、水酸基含有モノマー、及びこれと共重合性モノマーの3モノマーを含む混合単量体の使用量はアゾ基含有ポリシロキサン化合物2~60重量%に対し、40~98重量%、好ましくは70~95重量% (合計100重量%) である。

【0026】混合単量体の使用量が40重量%未満では、ブロック共重合体の分子量が低下するので好ましくなく、また混合単量体の使用量が98重量%より多い場合はブロック共重合体の合成が極めて困難である。

【0027】カチオン電着塗料用樹脂組成物のためのブロック共重合体樹脂製造に用いる溶媒としては特に限定されないが、例えばメチルアルコール、エチルアルコール、イソプロピルアルコール、n-ブチルアルコールなどのアルコール系溶剤、メチルセルソルブ、エチルセルソルブ、ブチルセルソルブなどのセルソルブ系溶剤、その他カルピトール系溶剤、セルソルブアセテート系溶剤などの溶媒が好ましい。なおこれらの溶剤は単独または併用して使用できる。

【0028】本発明に用いられるブロックイソシアネート化合物の例としては、イソホロンジイソシアネート(IPDI)、ヘキサメチレンジイソシアネート(HDI)、IPDI、HDIの10量体以下のオリゴマーあるいはIPDI、HDIを、ジエチレングリコールやトリメチルプロパンのようなポリオールと反応させたジまたはトリイソシアネート化合物などの化合物のイソシアネート基を、アルコール、カプロラクタム、オキシムなどでブロックしたものをを用いる。これらはいずれも非黄変型のイソシアネートである。またトリレンジイソシアネート(TDI)やジフェニルメタンジイソシアネートの同じくブロック体を、耐候性が低下しない程度に使用しても良い。

【0029】本カチオン電着塗料用樹脂組成物の製造方法は、通常のカチオン電着塗料用樹脂に採用されている方法とは異なって、前述したアゾ基含有ポリシロキサン化合物をラジカル重合開始剤として使用するため、一般に用いる低分子の重合開始剤を必要としない。

【0030】即ち、親水性溶媒、アミノ基含有モノマー、水酸基含有モノマー及び共重合性モノマーからなる混合単量体にアゾ基含有ポリシロキサン化合物を溶解させてから昇温することによりアゾ基含有ポリシロキサン化合物中に含まれているアゾ基が分解され、生ずる炭酸ラジカルが重合開始の場となる。従って、ポリシロキサン単位の両延長分子末端より不飽和単量体の重合反応が起こることになる。

【0031】原料の仕込み方法は一括または分割仕込みのどちらでも良く、通常反応温度は60~140℃で、

反応時間は4〜20時間程度行われる。

【0032】なお、アゾ基含有ポリシロキサン化合物の濃度が低い場合、またアゾ基含有ポリシロキサン化合物中のポリシロキサン単位の分子量が高いため同分子中に含まれるアゾ基濃度が減少した場合、もしくは触媒効率の低下などにより重合率低下が懸念される場合には、パーオキサイド系及び／またはアゾ系の重合開始剤を反応後半に添加して重合率の向上を図ることもできる。

【0033】この場合に使用する重合開始剤は、一般のパーオキサイド系またはアゾ系の開始剤で良い。パーオキサイド系の重合開始剤の具体例としては、メチルエチルケトンパーオキサイド、ラウロイルパーオキサイド、ベンゾイルパーオキサイド、クメエンハイドロパーオキサイド、*t*-ブチルハイドロパーオキサイドなどが挙げられる。また、アゾ系の開始剤の具体例としては、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル、1, 1'-アゾビス(シクロヘキサノ-1-カーボニトリル)などが挙げられる。

【0034】また、必要に応じてオクチルメルカプタン、ラウリルメルカプタン、 $\beta$ -メルカプトプロピオン酸、チオグリコール酸オクチルのような連鎖移動剤を分子量調節のために用いることもできる。

【0035】かくして重合されたブロック共重合体樹脂を主成分とする樹脂溶液は、酢酸、乳酸、蟻酸等の酸で中和後、脱イオン水を添加することにより、安全な水性微粒子分散体(カチオン電着塗料用樹脂)となる。

【0036】なお、水性化された安定な微粒子分散体には、主成分のブロック共重合体樹脂のほか、例えば反応中の溶剤による連鎖移動、または連鎖移動剤を使用した場合にはそれによる連鎖移動を受け、ブロック共重合体樹脂にならないアミノ基含有モノマー、水酸基含有モノマーあるいは共重合性モノマーの混合単量体により導かれる重合体、共重合体が生成する。また通常のパーオキサイド系またはアゾ系開始剤をアゾ基含有ポリシロキサン化合物と併用した場合にもブロック共重合体樹脂にならない混合単量体のそれぞれから導かれる重合体、共重合体が生成する。また厳密にはブロック共重合反応中にアゾ基が失活したアゾ基含有ポリシロキサン化合物及び未反応の水酸基またはアミノ基を有する一般式(5)で示されるポリジメチルシロキサンも含まれている。

【0037】本発明のカチオン電着塗料用樹脂組成物の調製方法は特に限定されない。以下に調製方法の一例を示す。

【0038】ブロック共重合体樹脂とブロックイソシアネート化合物を混合し、有色の場合は顔料をサンドミルなどを用いて分散混合した後、酢酸、乳酸、蟻酸などを加えて脱イオン水中に乳化させて、固形分10〜20%の安定な微粒子分散体を得る。なお、着色顔料としては特に限定しないが、酸化チタン、ベンガラ、シアニブルー等を用いても良い。

【0039】

【作用】本発明の塗料用樹脂組成物は、使用するアゾ基含有ポリシロキサン化合物の分子量及びブロック共重合体樹脂中のシロキサン含有量を調整することにより行うことができる。

【0040】ポイントは使用するアゾ基含有ポリシロキサン化合物中のポリシロキサンの分子量が大きくなるほど塗膜の光沢は失われ、またブロック共重合体樹脂中のシロキサン含有量が多くなるほど同様に塗面は艶消しになる。

【0041】この原因は詳細には解明されていないが、塗膜形成時の表面の凹凸の度合いにより影響を受けると推定している。

【0042】他の原因として、例えばポリシロキサンとアクリルの屈折率の差なども起因していると考えられる。また塗膜形成時に樹脂のフローを妨害する成分(例えば部分的な粒子内架橋成分)を微量追加するなどにより艶消しの効果を高めることも可能である。

【0043】更に本発明のカチオン電着塗料用樹脂組成物に用いるブロック共重合体樹脂は、重合開始剤としてアゾ基含有ポリシロキサン化合物を用いるため、ブロック共重合体樹脂主鎖中にシロキサン構造が入ることにより、樹脂そのものが耐候性、耐汚染性、耐水性を付与するシロキサン構造を有することによって安定した性能を示すものと思われる。

【0044】またアミノ基含有モノマー、水酸基含有モノマーも共重合体主鎖を構成するため水性化が極めて容易であり、安定したカチオン電着性塗料用樹脂組成物となる。

【0045】

【実施例】以下、実施例及び比較例を挙げて本発明を更に詳細に説明する。なお、製造例、実施例、比較例及び応用参考例中の部は特に断りのないかぎり重量部である。

【0046】(製造例1) 温度計、攪拌機、還流冷却器及び塩化カルシウム管のついた四ツ口フラスコに分子量が10,000の両末端にアミノ基を有するポリジメチルシロキサン(一般式(5)において、 $R_2$ 及び $R_3$ がメチル基、Eは $-NH_2$ 、Dは $-(CH_2)_3-$ 、nが平均133である信越化学工業(株)製品X-22-161F)200部、トリエチルアミン4.04部、及びクロロホルム100部を仕込み、充分攪拌した。次いで氷冷下に4,4'-アゾビス(4-シアノベンタン酸クロライド)6.34部とクロロホルム97.9部からなる溶液を40分かけて滴下した。滴下終了後、室温で2時間反応してからクロロホルム100部を追加、滴下して希釈し、水洗によりトリエチルアミン塩酸塩などの水溶性成分を除去してから減圧乾燥した。

【0047】得られたアゾ基含有ポリジメチルシロキサン化合物の数平均分子量は、GPC分析より86,00



0であった。また、DSC（示差走査熱量計）より求めたアゾ基の分解温度は92.5℃で、その分解エンタルピーは-16.1mJ/mgであったが、140℃、5時間熱処理後の熱収支は現れなかった。

【0048】（製造例2）温度計、攪拌機、還流冷却器及び塩化カルシウム管のついた四ツ口フラスコに分子量が4,600の両末端にアミノ基を有するポリジメチルシロキサン（一般式（5）において、R<sub>2</sub>及びR<sub>3</sub>がメチル基、Eは-NH<sub>2</sub>、Dは-(CH<sub>2</sub>)<sub>s</sub>-、nが平均60である信越化学工業（株）製品X-22-161C）100部、トリエチルアミン4.38部、及びクロロホルム86.8部を仕込み、充分攪拌した。次いで氷冷下に4,4'-アゾビス（-4-シアノペンタン酸クロライド）6.89部とクロロホルム86.8部からなる溶液を40分かけて滴下した。滴下終了後、室温で2時間反応してからクロロホルム50部を追加、滴下して希釈し、水洗によりトリエチルアミン塩酸塩などの水溶性成分を除去してから減圧乾燥した。

【0049】得られたアゾ基含有ポリジメチルシロキサン化合物の数平均分子量は、GPC分析より29,000であった。また、DSC（示差走査熱量計）より求めたアゾ基の分解温度は93.6℃で、その分解エンタルピーは-39.3mJ/mgであったが、140℃、5時間熱処理後の熱収支は現れなかった。

【0050】（実施例1）攪拌機、熱交換器及び温度計を備えた3000mlの四ツ口フラスコに、表1記載の処方に従って製造例1で得られたアゾ基含有ポリジメチルシロキサン化合物9.6g、2-（ジメチルアミノ）エチルメタクリレート8.6g、2-ヒドロキシエチルメタクリレート17.3g、メチルメタクリレート25.9g、2-エチルヘキシルアクリレート34.6g、イソプロピルアルコール54.4g、ブチルセルソ

ルブ9.6gを一括して仕込み、攪拌下約80℃の温度で7時間溶液重合を行った。次いで反応物溶液にイソホロン系ブロックイソシアネート化合物36.9gを混合し、温度を約60℃とし、酢酸を用いて中和後、脱イオン水を徐々に添加して水性化し、安定な微粒子分散体（カチオン電着塗料用樹脂組成物）とした。

【0051】（実施例2～4）表1に記載した組成物を使用した以外は実施例1と同様にカチオン電着塗料用樹脂組成物を製造した。

【0052】（比較例1）製造例1～2で得られたアゾ基含有ポリジメチルシロキサン化合物の代わりに2,2'-アゾビスイソプロチロニトリルを用いた以外は実施例1～4と同様に行って重合体を得た。

【0053】（比較例2～3）表1に記載した組成物を使用した以外は比較例1と同様である。

【0054】（応用参考例1～12及び応用比較参考例1～3）実施例1～4及び比較例1～3で得られた電着塗料を用い、カチオン電着を行い、表2、表3の結果を得た。なお、用いた被塗装物、電着塗装条件及び塗膜性能評価方法は次の要領で行った。

【0055】イ）被塗物：応用参考例1～4及び応用比較参考例1～3

磷酸亜鉛処理鋼板、0.8×70×150mm

：応用参考例5～8

SUS304、0.8×70×150mm

：応用参考例9～12

アルミ板 JIS1100、0.8×70×150mm

ロ）電着塗装：電圧200V、2分/30℃、電極間距離150mm

【0056】

【表1】

|               | 実 施 例  |        |        |        | 比 較 例  |        |        |
|---------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
|               | 1      | 2      | 3      | 4      | 1      | 2      | 3      |
| I P A         | 54.4   | 54.4   | 54.4   | 54.4   | 54.4   | 54.4   | 54.4   |
| B C           | 9.6    | 9.6    | 9.6    | 9.6    | 9.6    | 9.6    | 9.6    |
| M A I - 1     | 9.6    | --     | 19.1   | 11.5   | --     | --     | --     |
| M A I - 2     | --     | 9.6    | --     | --     | --     | --     | --     |
| A I B N       | --     | --     | --     | --     | 1.9    | 1.9    | 1.9    |
| D M           | 8.6    | 6.7    | 12.5   | 6.7    | 9.5    | 7.4    | 15.2   |
| 2 H E M A     | 17.3   | 24.0   | 14.4   | 24.0   | 18.8   | 26.1   | 17.7   |
| M M A         | 25.9   | 34.6   | 17.9   | 28.8   | 28.2   | 37.6   | 33.4   |
| C H M A       | --     | --     | 10.0   | --     | --     | --     | --     |
| B u A         | --     | --     | 9.6    | 4.8    | --     | --     | 11.8   |
| 2 E H A       | 34.6   | 21.1   | 12.5   | 19.5   | 37.6   | 23.0   | 15.3   |
| K B M - 5 0 3 | --     | --     | --     | 0.7    | --     | --     | 0.7    |
| B L - 4 1 6 5 | 36.9   | 36.9   | --     | 36.9   | 36.9   | 36.9   | 36.9   |
| B L - 2 1 7 5 | --     | --     | 34.3   | --     | --     | --     | --     |
| 酢 酸           | 2.6    | 2.1    | 3.8    | 2.1    | 2.9    | 2.2    | 4.7    |
| 脱イオン水         | 1000.5 | 1000.1 | 1001.9 | 1000.1 | 1000.2 | 1000.9 | 998.4  |
| 計             | 1200.0 | 1200.0 | 1200.0 | 1200.0 | 1200.0 | 1200.0 | 1200.0 |

【0057】 I P A : イソプロピルアルコール

B C : ブチルセルソルブ

M A I - 1 : 製造例1で合成したアゾ基含有ポリジメチルシロキサン化合物

M A I - 2 : 製造例2で合成したアゾ基含有ポリジメチルシロキサン化合物

A I B N : アゾビスイソブチロニトリル

D M : 2-ジメチルアミノエチルメタクリレート 30

2 H E M A : 2-ヒドロキシエチルメタクリレート

M M A : メチルメタクリレート

C H M A : シクロヘキシルメタクリレート

B u A : ブチルアクリレート

2 E H A : 2-エチルヘキシルアクリレート

K B M - 5 0 3 : 3-(メタ)-アクリロキシプロピル

トリメトキシシラン (信越化学工業株式会社製)

B L - 4 1 6 5 : 住友バイエルウレタン株式会社製 固形分65%

B L - 2 1 7 5 : 三菱化成株式会社製 固形分70% 40

【0058】

【表2】

| 応用参考例 |         |         |         |         |         |         |         |
|-------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|
|       | 1       | 2       | 3       | 4       | 5       | 6       | 7       |
| 外観    | ○       | ○       | ○       | ○       | ○       | ○       | ○       |
| 水接触角  | 95      | 98      | 93      | 93      | 95      | 98      | 93      |
| 付着性   | 100/100 | 100/100 | 100/100 | 100/100 | 100/100 | 100/100 | 100/100 |
| 鉛筆硬度  | 2H      | 2H      | 2H      | 2H      | 2H      | 2H      | 2H      |
| 耐候性   | ○       | ○       | ○       | ○       | ○       | ○       | ○       |
| 光沢    | 半艶      | 艶有り     | 艶消し     | 艶消し     | 半艶      | 艶有り     | 艶消し     |
| 耐汚染性  | ○       | ○       | ○       | ○       | ○       | ○       | ○       |

\*【0059】  
【表3】

10

20

30

\*

|      | 応用参考例   |         |         |         | 応用比較参考例 |         |         |
|------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|
|      | 9       | 10      | 11      | 12      | 1       | 2       | 3       |
| 外観   | ○       | ○       | ○       | ○       | ○       | ○       | ○       |
| 水接触角 | 95      | 98      | 93      | 93      | 72      | 72      | 70      |
| 付着性  | 100/100 | 100/100 | 100/100 | 100/100 | 100/100 | 100/100 | 100/100 |
| 鉛筆硬度 | 2H      | 2H      | 2H      | 2H      | 2H      | 2H      | 2H      |
| 耐候性  | ○       | ○       | ○       | ○       | △       | △       | △       |
| 光沢   | 半艶      | 艶有り     | 艶消し     | 艶消し     | 艶有り     | 艶有り     | 艶有り     |
| 耐汚染性 | ○       | ○       | ○       | ○       | ×       | ×       | ×       |

【0060】外観 : 目視判定

○…塗膜が平滑で肌荒れ、艶むらが全く認められない。

×…肌あれ、艶むらが認められる。

水接触角 : 電着塗装板上に水滴を落としその表面接触角を測定

50 付着性 : 塗面に1mm間隔の基盤目(10×10)を

入れ、セロハンテープを貼りつけた後に剥離し、残った塗膜の数で評価

鉛筆硬度：「三菱ユニ」（三菱鉛筆（株）製）を用いて塗膜に傷がつくまでの硬度で評価

耐候性：JIS S-W-M 4000時間後のチョーキング、剥離を評価

○…チョーキング、剥離が全く認められない。

△…チョーキング、剥離が一部認められる。

×…チョーキング、剥離が認められる。

光沢：目視判定

耐汚染性：10%カーボン懸濁液に24時間/30℃で浸漬した後、水洗して汚れを評価

○…汚れが全く認められない。

×…汚れが認められる。

【0061】

【発明の効果】本発明のカチオン電着塗料組成物は、アゾ基含有ポリシロキサン化合物を重合開始剤としてアミノ基含有モノマー、水酸基含有モノマー、共重合性モノマーからなる混合単量体と共に共重合した、いわゆるシロキサン単位を有する構造部分とのブロック共重合体をブロックイソシアネート化合物と混合させ、酸で中和後水性化することを特徴とするものである。

10 【0062】このため、通常のラジカル発生剤を重合開始剤とした樹脂組成物に比し、水接触角が大きく（撥水性あり）、耐候性、耐汚染性に優れ、特に塗面を艶消しから艶有りまで自由に調製可能な特徴を有しており、屋外や風雨にさらされざるを得ないような家庭電化製品、エクステリア品等の塗料として有用なものである。

フロントページの続き

(72)発明者 渡辺 稔

兵庫県竜野市竜野町日山16